

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-102783

(43)Date of publication of application : 13.04.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

C09K 11/06

H05B 33/10

(21)Application number : 09-261195

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 26.09.1997

(72)Inventor : FUCHIGAMI HIROYUKI

NOBUTOKI EIJI

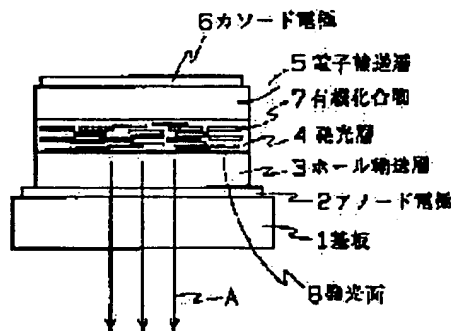
TSUNODA MAKOTO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve luminous efficiency by a simple method by forming a luminous layer by a dry process in vacuum, and aligning organic compound molecules constituting the luminous layer, in parallel to an emission face.

SOLUTION: An organic electroluminescence element is formed by holding a luminous layer 4 formed of an organic compound 7, by an anode electrode 2 and a cathode electrode 6. The anode electrode 2 and cathode electrode 6 are formed of electrical conductors having work functions of 4.0 eV or more from the viewpoint of obtaining efficient hole injection to the luminous layer 4 or an electron transport layer 5. The organic compound 7 constituting the luminous layer 4 is to have an anisotropic luminous characteristic. In the luminous layer 4, emission takes place selectively in a direction normal with respect to an emission face 8, so that molecular beam intensity and substrate temperature are controlled by a molecular beam evaporation method for orienting the molecule faces of organic compound molecules in parallel to the emission face 8. An organic EL element improved in luminous efficiency can therefore be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(54) TITLE: An organic electroluminescence device and its'
manufacturing method

[Scope of the Claim for Patent]

[Claim 1]

An organic electroluminescence device having a light emitting layer comprising an organic compound put between an anode electrode layer and a cathode layer, in which the light emitting layer is formed by a dry process in vacuum, and organic compound molecules constituting the light emitting layer are oriented in parallel with a light emission surface.

[Claim 2]

A method of manufacturing an organic electroluminescence device according to claim 1, in which orientation of the organic compound of the light emitting layer is formed by photochemical reaction by light irradiation in the dry process.

[Claim 3]

A manufacturing method according to claim 2, wherein the photochemical reaction is cis-trans photo-isomerizing reaction.

[Claim 4]

A manufacturing method according to claim 2, wherein the photochemical reaction is polymerizing reaction or inter-molecular reaction of one or more kinds of organic compound molecules.

[Claim 5]

An organic electroluminescence device obtained by the method according to any one of claims 2 to 4.

[0033]

Further in the invention, in a case of using an organic compound capable of reacting by photo-irradiation and being transformed into a compound having a higher luminous efficiency as the organic compound constituting the light emitting layer, it is preferred to irradiate light to the vicinity of a substrate for causing the photochemical reaction upon vapor deposition of the compound as the light emitting layer. Such photochemical reaction includes, for example, (a) photo-isomerization capable of forming an isomer having high luminous efficiency, for example, cis-trans isomerization, and (b) photo-inter-molecular reaction such as coupling or photo-polymerization reaction capable of forming a compound or an isomer of good luminous efficiency from one or more kinds of molecular monomers. Particularly, in a case of using those described in (3) above as the organic compound, it is preferred to subject thiol and ethynyl to the photo-inter-molecular reaction to achieve coupling with a view point that the reaction proceeds easily with light to obtain the organic compound (3) as the result of the reaction.

[0034]

A method of preparing a light emitting layer using such photo-irradiation in combination is to be described with reference to Fig. 2. Fig. 2 is a schematic cross sectional view of a manufacturing apparatus by using a molecular beam

vapor deposition method, in which an organic compound 7 in a Knudsen cell 11 is deposited as a molecular beam 12 on a substrate 1 located in a growing chamber 10 put under a super-high vacuum. In this case, light is irradiated from a light source 13 to the surface of the substrate 1. While the irradiation of light may be vertical to or parallel with the substrate 1, the reaction efficiency of the photochemical reaction is poor in the case of parallel irradiation since photo-irradiation is supplied to the compound molecule evaporated in vacuum. On the other hand, in a case of vertical irradiation, since the photo-irradiation can be applied not only to the evaporated compound molecules but also to the compound molecules temporarily present on the electron transport layer or the electrode, this is preferred in view of excellent reaction efficiency of the photochemical reaction.

[0035]

The intensity of the photo-irradiation differs depending on the organic compound causing the photochemical reaction and it may be within a range that side reactions such as decomposition or abrasion do not take place, and it is, preferably, from 0.1 to 20 mJ/cm² and, particularly preferably from 1 to 5 mJ/cm². Further, the wavelength of the light may be such a wavelength as causing the photochemical reaction to the organic compound used for the preparation of the light

emitting layer and it is, preferably, from 100 to 600 nm and, particularly preferably, from 150 to 400 nm. The light source for the photo-irradiation can be selected properly as required by those skilled in the art. For example, a light at a desired wavelength may be selected and used by spectralization or filtration from a light generated by using, for example, a high pressure mercury lamp, low pressure mercury lamp, xenon lamp, mercury-xenon lamp or tungsten lamp. Further, second harmonic waves of an ion laser such as of Ar, Kr, He, or Ne, excimer laser such as of KrF, XeCl, or ArF, and ion laser such as of Ar, Kr, He, or Ne can be used. While the irradiation light may be either a continuous light or a pulse light, the continuous light is preferred with a view point of the reaction efficiency.

[0036]

[Example]

The invention is to be described specifically with reference to examples but the invention is not restricted only to them.

[0037]

Example 1

At first, a glass substrate coated with ITO as an anode (sheet resistance: $15 \Omega/\square$) was supersonically cleaned with isopropyl alcohol, then cleaned with pure water, further rinsed with isopropyl alcohol, and then dried instantly.

The substrate was introduced into a substrate holder in a vacuum chamber and, after vacuum evacuation to 10^7 Pa, the substrate was heat treated to clean the surface. A Knudsen cell was heated to a temperature lower than the evaporation temperature of the compound to previously remove the gas in the starting material.

[0038] - [0040]

After the degassing treatment, the Knudsen cell was heated to prepare, on the anode, a hole transporting layer (100 nm thickness) comprising N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (TPD) shown by the formula (3):

[Ka 2]

(3)

[0051] - [0054]

Example 2

An organic EL device according to the invention was prepared in the same manner as in Example 1 except for preparing a light emitting layer by transforming a compound used for preparing a light emitting layer into a cis-cis-form of 1,4-bis(ethynylstylyl) benzene shown by the formula (6):

[Ka 5]

(6)

elevating the substrate temperature to 40°C upon vapor deposition, irradiating a light at 248 nm under the condition of 2 mJ/cm² and 1 Hz by KrF excimer laser, isomerizing the same into a trans-trans form shown by the formula (7):

[Ka 6]

(7)

to prepare a light emitting layer and, further, preparing a cathode by using aluminum (50 nm thickness).

[0056]

For the obtained organic EL device, an identical evaluation with that in Example 1 was conducted. The result is shown in Table 1. Further, the intensity distribution of ③ showed an identical sharp distribution with that in Example 1.

[0057] - [0061]

Example 3

An organic EL device according to the invention was prepared in the same manner as in Example 2 except for transforming the organic compound used for preparing a light emitting layer into 1,4-biphenyl-dithiol shown by the formula (8):

[Ka 7]

(8)

and 4-biphenyl diethynyl shown by the formula (9):

[Ka 9]

(9)

and co-vapor depositing them.

[0062]

For the obtained organic EL device, an identical evaluation with that in Example 1 was conducted. The result is shown in Table 1. Further, the intensity distribution of ③ showed an identical sharp distribution with that in Example 1.

Table 1

		Examples			Comparative Example
		Example 1	Example 2	Example 3	
Material used for each layer of organic EL device	Anode	ITO	ITO	ITO	ITO
	Substrate	glass	glass	glass	glass
	Hole transporting layer	TPD	TPD	TPD <i>thiol?</i>	TPD
	Light emitting layer	1,4-bis(2-methylstylyl)benzene	1,4-bis(ethynylstylyl)benzene (trans-trans form)	1,4-biphenyl diol and 1,4-biphenyl diethynyl	1,4-bis(2-methylstylyl)benzene
	Electron transport layer	2-(4-biphenyl)-5-4-(tert-butylphenyl)1,3,4-oxadiazol	2-(4-biphenyl)-5-4-(tert-butylphenyl)1,3,4-oxadiazol	2-(4-biphenyl)-5-4-(tert-butylphenyl)1,3,4-oxadiazol	2-(4-biphenyl)-5-4-(tert-butylphenyl)1,3,4-oxadiazol
	Cathode	Mg, Ag	A	Al	Mg, Ag
Condition for preparing light emitting layer	Molecular beam intensity (nm/min)	0.5	1.0	1.0 each	2.0
	Substrate temperature (°C)	25	40	40	25
	Wavelength of irradiation light (nm)	-	248	248	-
	Intensity of irradiation light (mJ/cm ²)	-	2	2	-
Result of evaluation	Orientation state	O	O	O	X
	Luminous efficiency (lm/w)	0.8	1.0	1.0	0.5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-102783

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) IntCl.⁸

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-261195

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月26日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 淵上 宏幸

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 信時 英治

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 角田 誠

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

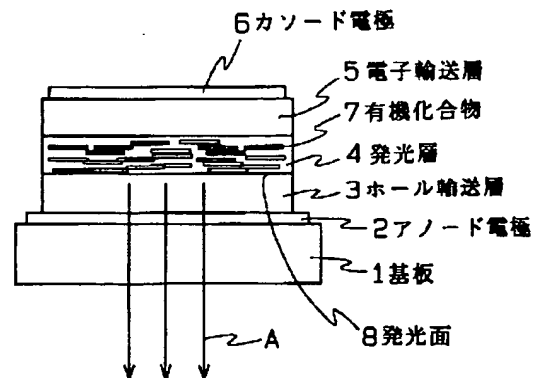
(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 より簡易な方法で発光効率が向上した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供すること。

【解決手段】 アノード電極層とカソード電極層で有機化合物からなる発光層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層が真空中でのドライプロセスによって形成され、かつ前記発光層を構成する有機化合物分子が発光層の面方向に対して平行に配向してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アノード電極層とカソード電極層で有機化合物からなる発光層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層が真空中でのドライプロセスによって形成され、かつ前記発光層を構成する有機化合物分子が発光面に対して平行に配向してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 発光層の有機化合物の配向をドライプロセス中の光照射による光化学反応により形成する請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項3】 光化学反応がシーストランス光異性化反応である請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 光化学反応が1種もしくは2種以上の有機化合物分子の重合反応または分子間反応である請求項2記載の製造方法。

【請求項5】 請求項2～4のいずれかに記載の方法によりえられる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い発光効率を有する有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】1987年に、有機化合物からなる薄膜を発光層または電子輸送層として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」ともいう）が開発された。

【0003】たとえば、シー ダブリュ タン (C.W.Tan) およびエス エー バンスライク (S.A.BanSlyke) 著、アプライド フィジカル レターズ (Applied Physical Letters)、51号、第913頁(1987年)には、図4に示すような有機EL素子の基本構造を開示している。図4は、有機EL素子の基本構造を示す概略断面図である。図4において、1は基板、2はアノード電極、3はホール輸送層、4は発光層、5は電子輸送層、6はカソード電極である。ホール輸送層3および電子輸送層5は、発光層4の発光効率をよくするため設けられており、アノード電極2からホール輸送層3を介して発光層4に注入されるホールと、カソード電極6から電子輸送層5を介して発光層4に注入される電子とが、発光層4において再結合し、基底状態へ失活するときのエネルギーが光となって外部への放射されるというものである。一般的には、インジウム錫酸化物 (ITO) などからなる透明薄膜で構成されるアノード電極側から基板面に垂直な方向で光が取り出される。したがって、EL素子の発光効率とは発光面に垂直な方向における光の取り出し率であるともいえる。

【0004】かかる有機EL素子の発光効率などの諸特性を向上させるために、特に発光層を構成する発光材料について研究がなされており、たとえば細川ら著、第5

2回応用物理学会予稿集、10p-S-5(1991

年)には、発光材料としてジスチリルベンゼン誘導体を用いる有機EL素子が開示されている。しかし、このばあいデバイス特性は改善されるものの、十分な発光効率をうるに至っていない。

【0005】また、従来の有機EL素子の発光層においては、該発光層を構成する有機化合物分子が3次元的にランダムに配向しているため、光が発光面に対して全方向に放射されて素子を構成する各層の界面で反射し発光効率に限界があること、さらに、発光面に対して平行な方向への発光を抑制し、かつ垂直方向への発光を増加させることができれば有機EL素子の発光効率を向上させることができることから、たとえば特開平4-40413号公報には一軸方向に配向した分子からなる発光層が開示されている。

【0006】しかし、前記従来技術による発光層中の分子を配向させる方法は、真空中では適用できない水面展開法 (LB法) またはラビング法によるラビング膜の形成工程を要する方法しか提案されておらず、しかもえられる有機EL素子の偏光度は高められているものの発光効率についてはなんら言及されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】叙上の事実に鑑み、本発明の目的は、従来に比べて簡易な方法により真空中でのドライプロセスにおいて発光効率が向上した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、アノード電極層とカソード電極層で有機化合物からなる発光層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層が真空中でのドライプロセスによって形成され、かつ前記発光層を構成する有機化合物分子が発光面に対して平行に配向してなる有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0009】また、本発明は、発光層の有機化合物の配向をドライプロセス中の光照射による光化学反応により形成する前記有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法にも関する。

【0010】前記光化学反応はシーストランス光異性化反応であるのが好ましい。

【0011】また、前記光化学反応が1種もしくは2種以上の有機化合物分子の重合反応または分子間反応であるのが好ましい。

【0012】さらに本発明は、前記の方法によりえられる有機エレクトロルミネッセンス素子にも関する。

【0013】本明細書において「発光面」とは、発光層から光を取り出す面のことをいい、発光層の膜厚方向に垂直な面である。通常、基板面と平行である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、アノード電極層とカソ

ード電極層で有機化合物からなる発光層を挟持してなる有機EL素子であって、前記発光層が真空中でのドライプロセスによって形成され、かつ前記発光層を構成する有機化合物分子が発光面に対して平行に配向してなる有機EL素子に関する。

【0015】本発明の有機EL素子の各層について図1に従って説明する。

【0016】本発明の有機EL素子の基本的層構造は図4に示す従来の有機EL素子と同じである。


【0017】本発明においては前述のとおり、発光層4を構成する有機化合物7の配向方向に最大の特徴を有する。

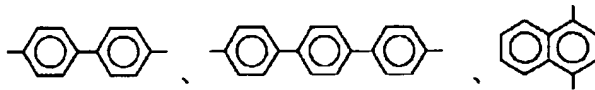
【0018】従来の発光層は、該層を構成する有機化合物の分子が3次元的にランダムに配向しているために発光効率は約0.2が限界であった。これに対し、本発明においては、分子が発光面8に平行に配向しているため、発光面8に垂直な方向Aへの発光効率、すなわち有機EL素子としての発光効率に優れているというものである。なお、有機化合物7は発光面8に平行な面内では2次元的にランダムに配向していてもよい。

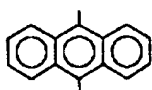
【0019】本発明におけるアノード電極2としては、発光層4または電子輸送層5にホールを効率よく注入するという点から仕事関数が4.0 eV以上の電気伝導体からなるものであれば従来から用いられているものであってよく、金属、無機酸化物、半導体などの無機化合物、有機化合物などのいずれからなるものであってもよい。さらに詳しくは、有機EL素子においては、通常基

そのほか、たとえば式(1)： $\left[\text{CH}=\text{CH}-\text{R} \right]_m \text{S}-\text{R}' \left[\right]_n$ 、

式(2)： $\left[\text{CH}=\text{CH}-\text{R} \right]_m \text{S}-\text{R}'-\text{S} \left[\right]_n$

(式中、RおよびR'はそれぞれ独立して 、



または 、mは1~4の整数、nは1以上の整数)

で示される化合物などの棒状分子などがあげられる。

【0023】そして、本発明における発光層4においては、発光面8に対して垂直方向に選択的に発光させるため、平面状分子にあってはその分子面を発光面8に対して平行に配向させ、棒状分子にあってはその分子長軸を発光面8に対して平行に配向させる。また棒状分子がベンゼン環などの平面状部分をもつばあいは、分子長軸が発光面8に対して平行に配向していればよく、平面状部分は発光面8に平行に配向させてもささなくてもよい。

【0024】また、本発明において用いる基板1は、従

来から用いられているものであればよいが、有機EL素子においては基板1側から光を取り出すため、たとえばサファイア結晶、石英、各種ガラス、ポリカーボネートなどのプラスチックなどの発光領域で透明な基板を用いるのが好ましい。

【0020】本発明におけるカソード電極6としては、発光層4または電子輸送層5に電子を効率よく注入するという点から仕事関数が4.5 eV以下の電気伝導体であれば従来から用いられているものであってよく、金属、無機酸化物、半導体などの無機化合物、有機化合物などのいずれからなるものであってもよい。さらに詳しくは、注入効率という点からAl、Mg、Agなどからなる電極であるのが好ましい。

【0021】本発明の発光層4を構成する有機化合物7としては、発光特性に異方性をもつものであればよい。かかる有機化合物としては、(1)たとえばナフタレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェナントレン、ペンタセン、テトラセン、クリセン、クマリン、コロネン、ペリノン、これらの誘導体などの縮合多環芳香族化合物である平面状分子、(2)たとえばオリゴアゾベンゼン、オリゴフェニレン、オリゴチオフェン、ビススチリルベンゼン、オリゴフェニレンビニレン、ジフェニルオキサゾール、ビス(フェニルオキサゾール)ベンゼン、ジフェニルオキサゾール、ビス(ベンゾオキサゾリル)チオフェン、キノジカルボシアニイオダイド、オキサカルボシアニイオダイド、これらの誘導体などの環集合炭化水素である棒状分子など、

【0022】

【化1】

来から用いられているものであればよいが、有機EL素子においては基板1側から光を取り出すため、たとえばサファイア結晶、石英、各種ガラス、ポリカーボネートなどのプラスチックなどの発光領域で透明な基板を用いるのが好ましい。

【0025】本発明の有機EL素子は、原則として前記基板1、アノード電極2、発光層4およびカソード電極6からなるが、発光層4へのホールの注入を効率よく行ない、さらには電子をブロックするためにアノード層2

と発光層4とのあいだにホール輸送層3を設けてもよく、また、発光層4への電子の注入を効率よく行ない、さらにはホールをブロックするために発光層4とカソード層6とのあいだに電子輸送層5を設けてもよい。このばあい、ホール輸送層3および電子輸送層5を構成する材料は従来からのものであればよい。

【0026】つぎに、本発明の有機EL素子の製造方法を説明する。

【0027】まず、基板上に真空中でのドライプロセスでアノード電極を作製したのちにアノード電極の上に、
10 発光層を作製する。このばあい、あらかじめアノード電極の設けられたガラス基板を用いてもよい。

【0028】発光層の作製方法であるドライプロセスとしては、真空蒸着法、分子線蒸着法、分子線エビタキシャル成長法、クラスターイオンビーム法、パルスレーザ蒸着法などの方法であればよいが、最も効率よく分子を配向させるという点から分子線蒸着法を用いて、前記有機化合物から発光層を作製するのが好ましい。

【0029】以下、分子線蒸着法に代表させて本発明の発光層の作製方法を説明するが、当業者であれば他の方法によっても本発明の発光層を作製することができる。
20

【0030】本発明においては、分子線強度および基板温度を制御することによって発光層を構成する有機化合物分子を発光面に平行に配向させる。真空度は、 10^{-8} ~ 10^{-3} Pa の範囲であればよいが、基板表面を清淨に保つという点から 10^{-8} ~ 10^{-5} Pa であるのが好ましい。分子線蒸着法における分子線強度は、たとえば水晶振動式の膜厚センサーまたは分子ビームフラックスモニターなどを用いて計測すればよく、0.01 ~ 10 (nm/min) の範囲であればよいが、効率よく分子を配向させるという点から0.01 ~ 5 (nm/min) であるのが好ましく、さらに、発光層形成時間の効率という点から0.1 ~ 5 (nm/min) であるのが特に好ましい。
30

【0031】また、基板温度は、たとえば冷却するばあいには液体窒素を用い、また加熱するばあいにはヒーターを用い、熱電対によりモニターして温度調整器で制御すればよく、 $-196 \sim +200$ °C の範囲であればよいが、稠密で平滑な発光層を形成するという点から $-196 \sim +100$ °C であるのが好ましく、さらに、より効率よく分子の配向方向を発光面に平行にさせるという点から $-196 \sim +70$ °C であるのが特に好ましい。
40

【0032】このように、本発明においては、高真空および低分子線強度を用い、発光層を構成する有機化合物分子の種類に応じて基板温度を適宜設定することにより発光面に対して平行な分子配向をうることができる。このばあい、前記有機化合物の分子の形状が棒状または平面状であれば、前記分子は、その異方性により、当該分子が基板表面上に構成する薄膜の表面エネルギーが最小となるように、発光面に対して平行に配向するものと考えられる。

【0033】さらに本発明においては、発光層を構成する有機化合物として光照射によって反応し、よりよい発光効率を有する化合物に転換しうるものを用いるばあい、発光層として前記化合物を蒸着させるときに光化学反応を起こさせるために基板付近に光を照射するのが好ましい。かかる光化学反応としては、たとえば(a)発光効率のよい異性体を生成しうる光異性化、たとえばシストランス異性化、(b)1種または2種以上の分子モノマーからより発光効率のよい化合物または重合体を生成しうるカップリングなどの光分子間反応または光重合反応などがあげられる。特に有機化合物として前記(3)のものを用いるばあいは、光により容易に反応が進行し、反応の結果前記(3)の有機化合物がえられやすいという点から、チオールとエチニルを光分子間反応によりカップリングさせるのが好ましい。

【0034】かかる光照射を併用する発光層の作製法を図2にしたがって説明する。図2は分子線蒸着法を用いた製造装置の概略断面図であり、超高真空とされた成長室10内に配置された基板1にクヌーセンセル11中の有機化合物7を分子線12として堆積させるものである。このとき、光源13から光を基板1表面に向けて照射する。光照射は基板1に対して垂直であっても平行であってもよいが、平行にしたばあいは、真空中で蒸発した化合物分子に対して光照射を行なうこととなり、光化学反応の反応効率に劣る。一方、垂直にしたばあいは、蒸発した化合物分子だけでなく電子輸送層または電極上に一時的に存在している化合物分子にも光照射を行なうことができ、光化学反応の反応効率に優れる点で好ましい。

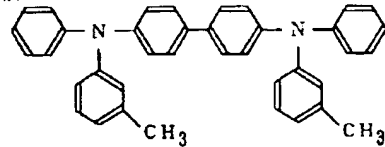
【0035】光照射の強度としては、光化学反応を起こさせる有機化合物によって異なり、分解などの副反応が起こらず、アブレーションなどが生じない範囲であればよいが、好ましくは $0.1 \sim 20$ mJ/cm²、特に好ましくは $1 \sim 5$ mJ/cm²であるのがよい。また、光の波長としては発光層の作製に用いる有機化合物に光化学反応を起こさせる波長であればよく、好ましくは100 ~ 600 nm、特に好ましくは150 ~ 400 nmである。光照射の光源としては、当業者であれば必要に応じて適宜選択することができる。たとえば高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、水銀-キセノンランプ、タングステンランプなどを用いて発生させた光から、分光またはフィルターによって所望の波長の光を選択して利用してもよい。また、たとえばAr、Kr、He、Neなどのイオンレーザー、KrF、XeCl、ArFなどのエキシマレーザーおよびAr、Kr、He、Neなどのイオンレーザーの第2高調波などを利用することもできる。なお、このときの照射光は連続光、パルス光のいずれであってもよいが、反応効率の点から連続光であるのが好ましい。

【0036】

【実施例】以下に、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0037】実施例1

まず、アノード電極であるITOをコートしたガラス基板（シート抵抗 $15\Omega/\square$ ）をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、ついで純水で洗浄し、さらにイソプロピルアルコールでリンスしてただちに乾燥させた。この



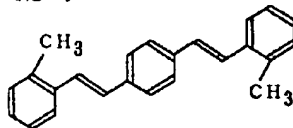
(3)

【0040】に示すN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン (TPD) からなるホール輸送層（厚さ100nm）を作製した。

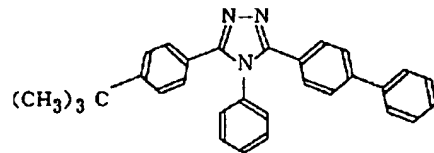
【0041】つぎに、分子線蒸着法により式(4)：

【0042】

【化3】



(4)



(5)

【0046】に示す2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサゾールを用いて前記ホール輸送層と同様に電子輸送層（厚さ100nm）を作製し、最後に、MgとAgを共蒸着させて、カソード電極（厚さ100nm、Mg:Ag=10:1（重量比））を作製し、前述した図1に示す構造をもつ本発明の有機EL素子をえた。

【0047】【評価方法】

①配向状態

えられた有機EL素子の発光層中における分子の配向状態を、AgもしくはAuなどの薄膜上または該薄膜上のホール輸送層上に素子を作製すると同条件で作製した発光層に対して、p-偏光のIR光を用いてIR-RAS（IR-反射吸収スペクトル）を測定するという方法、またはKBrおよびCaF₂などの基板もしくは該基板のホール輸送層上に素子を作製すると同条件で作製した発光層に対して、IR光の入射角度を基板に

7 Paまで真空排気を行なった後、基板を加熱処理して表面を清浄化した。クヌーセンセルを化合物の蒸発温度以下の温度に加熱し、あらかじめ原料中の脱ガスを行なった。

【0038】脱ガス処理後、クヌーセンセルを加熱し、まずアノード電極上に式(3)：

【0039】

【化2】

【0043】に示す1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼンを用いて発光層（厚さ50nm）を作製した。このとき分子線強度を0.5nm/min、基板温度を25℃とした。

【0044】つぎに、式(5)：

【0045】

【化4】

対して傾けることによって変化させながらIRスペクトルを透過法で測定するという方法で調べた。分子が発光面に沿って平行に配向しているばあい○、平行に配向していないばあい×とした。

【0048】②発光効率

えられた有機EL素子の発光効率（lm/w）を、素子を積分球中にセットし、DC電圧を15V印加したときの全方向の発光を集め、これを分光光度計にて測定するという方法で調べた。

【0049】③発光強度分布

えられた有機ELの発光強度分布を、ゴニオステージのサンプルホルダーに素子をセットし、DC電圧を15V印加したときの発光をゴニオステージのアーム上に位置する光ファイバーで受けて、これを分光器および検出機（光電子増倍管）に導き、該光ファイバーの先端の発光面に対する角度を変化させながら、発光強度を測定するという方法で調べた。結果を角度0°の発光強度を1に

規格化した分布として図3に示す。図3においてBは実施例1の結果であり、Cは後述する比較例1に記載の方法で作製した3次元にランダムに1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼンが配向した比較用の発光層を持つ有機EL素子の分布であり、その分布はほぼランベルト分布となっている。

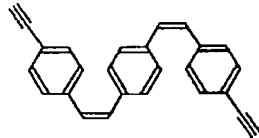
【0050】えられた有機EL素子の各層に用いた材料、発光層の作製条件および前記評価①および②の結果を表1に示す。

【0051】実施例2

発光層を作製するために用いる有機化合物を式(6)：

【0052】

【化5】

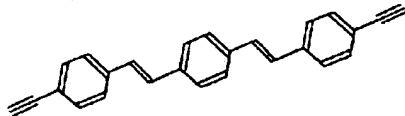


(6)

【0053】に示す1, 4-ビス(エチルスチニル)ベンゼンのシス-シス体とし、蒸着させる際に、基板温度を40℃にし、KrFエキシマレーザーにより2mJ/cm²、1Hzの条件で248nmの光を照射して式(7)：

【0054】

【化6】



(7)

【0055】に示すトランス-トランス体に異性化させ

て発光層を作製し、さらにアルミニウムを用いてカソード電極(厚さ50nm)を作製したほかは実施例1と同様にして本発明による有機EL素子を製造した。

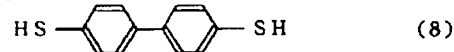
【0056】えられた有機EL素子について実施例1と同じ評価を行なった。結果を表1に示す。また③の発光強度分布は実施例1と同様のシャープな分布であった。

【0057】実施例3

発光層を作製するために用いる有機化合物を式(8)：

【0058】

【化7】

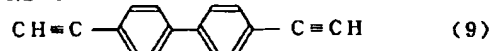


(8)

【0059】に示す1, 4-ビフェニルジチオールと式(9)：

【0060】

【化8】



(9)

【0061】に示す1, 4-ビフェニルジエチニルとし、共蒸着させたほかは実施例2と同様にして本発明による有機EL素子を製造した。

【0062】えられた有機EL素子について実施例1と同じ評価を行った。結果を表1に示す。また、③の発光強度分布は実施例1と同様のシャープな分布であった。

【0063】比較例

分子線強度を20nm/minにかえたほかは実施例1と同様にして比較用有機EL素子を与え、実施例1と同じ評価を行なった。結果を表1に示す。また、③の発光強度分布については図3のCに示す。

【0064】

【表1】

表 1

	実施例			比較例
	1	2	3	
有機EL素子各層に用いた材料	アノード電極	ITO	ITO	ITO
	基板	ガラス	ガラス	ガラス
	ホール輸送層	TPD	TPD	TPD
	発光層	1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン	1,4-ビス(エチルスチリル)ベンゼン(トランス-トランス体)	1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン
	電子輸送層	2-(4-ビフェニル)-5-4(tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール	2-(4-ビフェニル)-5-4(tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール	2-(4-ビフェニル)-5-4(tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール
	カソード電極	Mg、Ag	Al	Mg、Ag
発光層作製条件	分子線強度(nm/min)	0.5	1.0	それぞれ1.0
	基板温度(℃)	25	40	40
	照射光の波長(nm)	-	248	248
	照射光の強度(mJ/cm ²)	-	2	2
評価結果	配向状態	○	○	○
	発光効率(lm/w)	0.8	1.0	1.0

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、比較的簡易な方法で分子が発光面に平行に配向してなる発光層を作製することができ、かかる発光層を有することにより発光効率の向上した有機EL素子を提供することができる。

【0066】また、発光の方向が発光面に対して垂直方向に選択的に絞られるために、横方向への発光によって素子内部でロスする割合が抑制され、結果的に素子全体としての発光効率が向上する。

【0067】本発明によれば、光化学反応を加えたプロセスにより容易に発光面に平行な方向にだけ配向した分子からなる発光層を作製することができる。

【0068】また、本発明によれば、シストランス光異性化を加えた蒸着プロセスにより発光面に平行な方向にだけ配向した分子からなる発光層を作製することができる。

【0069】さらに、本発明によれば、プロセス中に1種または2種以上の有機化合物を光重合反応または光分

子間反応させることにより容易に発光面に平行な方向にだけ配向した分子からなる発光層を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の有機EL素子の基本構造を示す概略断面図である。

【図2】 分子蒸着法を用いた製造装置の概略断面図である。

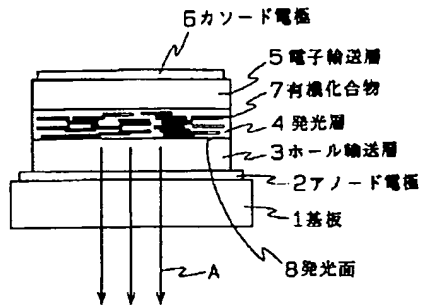
【図3】 本発明の実施例1および比較例でえた有機EL素子の発光強度分布を示すランベルト分布である。

【図4】 従来の有機EL素子の基本構造を示す概略断面図である。

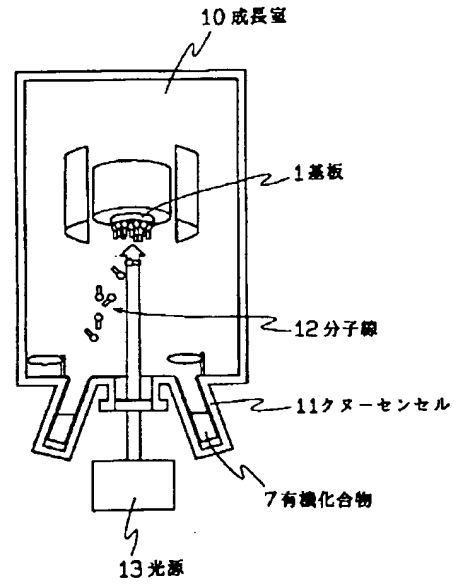
【符号の説明】

1 基板、2 アノード電極、3 ホール輸送層、4 発光層、5 電子輸送層、6 カソード電極、7 有機化合物、8 発光面、10 成長室、11 クヌーセンセル、12 分子線、13 光源。

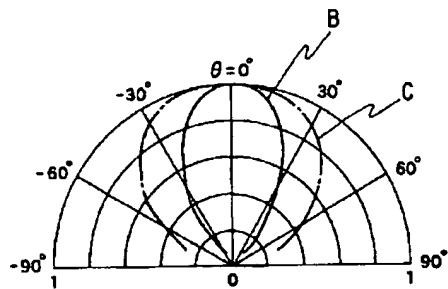
【図1】



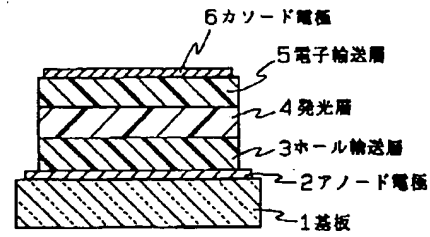
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.